
7/19/1

00124986 NOVEL GLYCOSIDE CONTAINING SWEETENING ACTION

Pub. No.: 52-083986 [JP 52083986 A]

Published: July 13, 1977 (19770713)

Inventor: TAKEMOTO TSUNEMATSU

NAKAJIMA TADASHI

ARIHARA SHIGENOBU

OKUDAIRA MEGUMI

Applicant: NIPPON SHOJI KK [419596] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application No.: 51-001233 [JP 761233]

Filed: January 01, 1976 (19760101)

International Class: [2] C07G-003/00; A23L-001/221

JAPIO Class: 11.4 (AGRICULTURE -- Food Products); 14.1 (ORGANIC CHEMISTRY -- Organic Compounds)

JAPIO Keyword: R025 (FOOD PRODUCTS -- Diet Foods)

JAPIO (Dialog® File 347): (c) 2005 JPO & JAPIO. All rights reserved.

© 2005 Dialog, a Thomson business

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—83986

⑪Int. Cl.² 識別記号 ⑫日本分類 庁内整理番号 ⑬公開 昭和52年(1977)7月13日
C 07 G 3/00 34 K 2 7236—49
A 23 L 1/221 16 F 22 6762—44 発明の数 2
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭甘味作用を有する新規な配糖体

⑮特 願 昭51—1233

⑯出 願 昭51(1976)1月1日

⑰発 明 者 竹本常松
仙台市木町通り1丁目8—6
同 中島正
高槻市玉川2丁目30—306

⑱発 明 者 在原重信

仙台市八木山本町2丁目17—13

同 奥平恵

茨木市西田中町9—15

⑲出 願 人 日本商事株式会社

大阪市東区石町2丁目30番地

⑳代 理 人 弁理士 青山葆 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

甘味作用を有する新規な配糖体

2. 特許請求の範囲

(1) その非糖部がトリテルペンアルコール、糖部がグルコースからなる配糖体。

(2) ウリ科の多年生草本モモルデイカ・グロスベノリ・スウィングルの果実または葉から極性溶媒にて抽出、精製してえられる特許請求の範囲第(1)項記載の配糖体。

(3) 該果実が羅漢果である特許請求の範囲第(2)項記載の配糖体。

(4) その非糖部がトリテルペンアルコール、糖部がグルコースからなる配糖体を有効成分として含有する甘味料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ウリ科植物の一種から抽出されるすぐれた甘味を有する配糖体に関する。さらに詳しくは、ウリ科の多年生草本であるモモルデイカ・グロスベノリ・スウィングル(Momordica

grosvenori Swingle)の果実または葉から抽出される、その非糖部がトリテルペンアルコール、糖部がグルコースからなる配糖体ならびにそれを含有する甘味料に関する。

ウリ科の多年生草本であるモモルデイカ・グロスベノリ・スウィングルは、中国南部の広西壮族自治区の永福、臨桂、竜勝など三県の高冷地に栽培されている植物で、その果実を加熱加工してえられる生薬は羅漢果(Fructus Momordicae)と称し、広西地方では、清熱、潤肺、去痰、咳止などに民間薬として用いられ、また清涼飲料の製造原料および料理の調味用に食品としても用いられている。

この羅漢果には多量のブドウ糖が含まれる旨報告されており〔南京药学院、'药材学'、925頁、(中華文化服務社(香港))〕、甘味の強い生薬である。

本発明者らは、この羅漢果の各種有効成分について研究を行なっている間に、その特有の甘味に興味を持ち、その糖成分を検討したところ、ブド

ウ糖ではなく果糖であることが判明したが、その含有量が約14～15%であることから、その糖成分だけではこのものの甘味度が説明できぬことを知り、さらにその成分について研究を重ねた。その結果、著しい甘味を有する物質の単離に成功し、このものが特定の配糖体であることを知り、本発明を完成するにいたつた。

すなわち、本発明は、モモルデイカ・グロスベノリ・スウィングルの果実または葉から抽出される甘味のすぐれた配糖体を提供するものである。

本発明の配糖体の抽出には、まず該果実または葉を、所望により、脱脂処理後、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類などの適当な極性溶媒で室温または加温下に抽出する。石油エーテル、エチルエーテル、酢酸エステルなどでは抽出されない。なお、この極性溶媒による抽出液には大量の果糖なども共存し、そのままでは該甘味物質は追究できない。しかして、このものを濃縮し、少量の水に溶かし、エチルエーテル、酢酸エチルエステルで洗浄し、水層を活性炭で吸着処理

してビリジンで溶出するか、前記水溶液を合成吸着剤、たとえばアンバーライトXAD-2にかけ、メタノールで溶出し、かくしてえられた画分をメタノール溶液として活性アルミナカラムに通し、メタノール-水(1:1、容積比、以下同じ)にて溶出する。このものをさらにシリカゲルカラムクロマトグラフィーにて精製して所望の配糖体を単離する。

本発明における配糖体の抽出法を、羅漢果の場合についてさらに詳細に説明する。

まず、羅漢果をミキサーで粉碎し、50%エタノールで熱時抽出し、この抽出液を減圧下に濃縮する。えられた褐色粘稠物を少量の水にとかし、エチルエーテルついで酢酸エチルエステルで各2回洗浄し、その甘味のある水層を減圧濃縮し、褐色粘稠なエキスをうる。これを適量の水にとかし、活性炭を加えて室温にて数時間攪拌して吸着させる。この吸着炭を洗液に果糖の甘味を感じなくなるまで水洗したのち、99%エタノール、さらにビリジンで脱着する。これらの脱着液を各々減圧

濃縮すると、ビリジン画分に果糖を共存しない甘味成分の存在が認められ、これを薄層クロマトグラフィー(以下、TLCと略称する)で検討すれば多数の物質が共存することがわかる。ついで、このビリジン画分を少量のメタノールに溶解させ、あらかじめ準備した活性アルミナのカラムに充填し、メタノールで展開し、さらにメタノールでカラムを充分洗浄したのち、メタノール-水(1:1)の混合溶媒で溶出する。この溶出液を減圧濃縮すれば、わずかに着色した、微に苦味を有するが著しい甘味を有する粉末状物質をうる。この物質をTLCで調べれば主として3個の成分からなることがわかる。しかして、この物質を約倍量のセライト(Celite)535(Johns Manville Sales社製ケイソウ土)に吸着させ、シリカゲルカラムの塔上に充填し、クロロホルムで展開し、ついで種々の混合割合からなるクロロホルム-メタノールの混合溶媒を用いて溶出して分画を行なう。TLCによる検査を指標にして、上記のシリカゲルクロマトグラフィーを数回繰返して目的とする配

糖体を単離する。

この物質は、佳良な、著しく強い甘味を有する粉末状物質で、融点(未補正)197～201℃(分解)、 $[\alpha]_D^{20} - 9.4^\circ (H_2O)$ を示し、元素分析値はC, 53.90; H, 8.01; 結晶水2.4%であつて、その組成式は $C_{60}H_{102}O_{29} \cdot 2H_2O$ である。またその赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルはそれぞれ第1図および第2図に示される。このものは、水、メタノール、エタノール、ビリジンに可溶、石油エーテル、エチルエーテル、酢酸エチルエステルに不溶である。

この物質をマルターゼついでセルラーゼを用いて酵素分解するとその非糖部としてトリテルペンアルコールがえられ、また希塩酸で、加水分解すると非糖部は分解して単一物としてえられないが、糖部としてグルコースのみが検出される。したがつて、この甘味物質は非糖部がトリテルペンアルコールからなり、糖部がグルコースからなるサポニン配糖体であると推定され、このような物質はこれまで報告されていない。

本発明の配糖体はきわめて強い甘味を有し、たとえば、その0.02%水溶液は蔗糖の約260倍の甘味度を示し、またステビア属植物からえられた蔗糖の約300倍の甘味を有するといわれているステビオシドと比べて同等もしくはそれ以上の甘味を有する。

しかして、本発明の配糖体は、そのすぐれた甘味に加えて、その原料の生薬が中国において民間薬または食品として用いられていることから、きわめて安全性の高い物質であつて、甘味料として有用である。このものは各種食品、嗜好物、食品添加物または薬剤などに利用され、このものの単独、あるいは通常の無毒性担体とともに、あるいは他の公知の甘味物質と併用して使用される。

つぎに実施例により本発明の配糖体の抽出法ならびにその甘味度について説明する。

実施例1

羅漢果44gをミキサーで粉碎し、これを50%エタノール300mlにて水浴上で1時間加熱抽出する。これを4回繰返し、冷後、抽出液を合し

て濾過し、濾液を減圧濃縮する。えられた褐色粘稠物12.7gを水100mlにとかし、分液ロートにてエチルエーテル、酢酸エチル各100mlを用いて2回洗浄し、可溶部を除く、甘味を有する水層を減圧濃縮し、えられた残渣10.1gを水200mlに溶解し、これに活性炭20gを混ぜ、よく攪拌して吸着させる。

つぎに、この吸着炭を洗液が甘味を感じなくなるまで水洗して(水量:約800ml)画分Iをえ、さらに99%エタノール300mlにて脱着して画分IIをえ、最後にピリジン500mlで脱着して画分IIIをえる。この画分I、IIおよびIIIをそれぞれ減圧濃縮すると、画分I 2.1g、II 0.8gおよびIII 2.4gの残渣をえる。この画分IIIの残渣に主として甘味成分が含まれており、その粉末状残渣をTLC(吸着剤:シリカゲル、溶媒系:n-ブタノール-酢酸-水(4:1:1)、検出:30%硫酸、以下同様)で検査すれば多数の物質の存在が認められる。これをさらにメタノール10mlにとかし、活性アルミナ(Woelm社製、活性度:1

)50g(3cm×10cm)のカラムに充填する。メタノール300mlでカラムを洗い、つぎにメタノール-水(1:1)700mlで溶出する。溶出液を減圧濃縮して、甘味を有する淡黄色粉末物質^状の画分IV 0.8gをえる。この画分はTLCにて少なくとも3個の物質が検出される。

かくしてえられた粗甘味画分をシリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製する。

すなわち、粗甘味画分3.05gをセライト535(Johns Manville Sales製ケイソウ土)50gに吸着させ、シリカゲル(和光ゲルC-200、100~200メッシュ)300gを用いてあらかじめ調製したカラム(4.5×40cm)上に充填し、クロロホルム2ℓにて展開し、ついでクロロホルム/メタノール混合溶媒(混合比を90:10、80:20、……60:40と順次変える)にて溶出する。この溶出液0.5ℓ宛分画し、第1表のごとき画分をえる。

第1表

画分	溶媒(混合比)	量(ℓ)	画分	溶媒(混合比)	量(ℓ)
1	CHCl ₃ -MeOH(90:10)	10.0	6	CHCl ₃ -MeOH(75:25)	2.5
2	• (80:20)	5.0	7	• (70:30)	2.5
3	• (75:25)	5.0	8	• (70:30)	5.0
4	• (75:25)	5.0	9	• (70:30)	5.0
5	• (75:25)	5.0	10	• (60:40)	5.0

これらの画分についてTLCにて検討すると、画分6および7に甘味物質が含まれ、これをTLC上単一スポットがえられるまで、シリカゲルクロマトグラフィを繰返し(2~3回)、えられた物質がTLC上単一であることを確認したのち、少量のメタノールにて溶解し、不溶物を除き、異物の混入を防ぎながら濃縮乾燥すると所望の物質(収率1%)をえる。融点197~201℃(分解)、 $[\alpha]_D^{20} = -9.4^\circ$ (H₂O; C=3.5)

元素分析値: C₆₀H₁₀₂O₂₉·2H₂O として

計算値(%) C, 54.45; H, 8.07

実測値(%) C, 53.90; H, 8.01

実施例 2

鹽藻果 530 g をミキサーで粉碎し、えられた粉末をトリクレンで脱脂して脱脂物 500 g をえる。これを 25 % エタノール 3 ℓ に加えて一夜放置し、抽出液を分離し、その残渣にさらに 25 % エタノール 1 ℓ を加えて抽出を行なう（これを 2 回繰返し、その残渣はほとんど甘味を示さなくなる。）えられた抽出液を合して濾過し、濾液を約 0.5 ℓ になるまで減圧濃縮し、濃縮物にメタノール 2 ℓ を加え、室温でよくかきまぜ、不溶物を濾去する。この不溶物をメタノール 2 ℓ にて 2 回洗浄し、この濾液および洗液を合して減圧濃縮すると褐色粘稠なエキス 136 g をえる。これを適量の水にとかし、これを、あらかじめ活性炭（80 g）とセライト 535（160 g）をよくまぜて作ったカラム（4.5 × 40 cm）に通導し、吸着させる。吸着後、水 7 ℓ でカラムを洗浄し、この通導液と洗液を合して画分 I をえる。つぎに 20 % エタノール 4 ℓ で溶出して画分 II をえ、さらにピリジン 2 ℓ で溶出して画分 III をえる。これらの画

分をそれぞれ減圧濃縮して I 94.2 g、II 6.5 g および III 42.8 g のエキスをえる。この画分 III のエキスは果糖を含まないが著しい甘味を有している。

この画分 III を、前記実施例 1 と同様にして、少量のメタノールにとかし、活性アルミナ 500 g のカラム（4.5 × 30 cm）に充填し、メタノール 3 ℓ で洗い、ついでメタノール-水（1:1）7 ℓ にて溶出する。この洗液および溶出液をそれぞれ減圧濃縮して、メタノール洗液画分 0.3 g およびメタノール-水溶出液画分 13.4 g の物質をえる。この溶出液画分は、甘味を有する淡黄色粉末状物質で、T.L.C にて前記実施例 1 における画分 IV とほぼ同様の組成を示す。このものを、実施例 1 と同様にシリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製して目的とする配糖体を単離する。

実施例 3

鹽藻果の脱脂細末 500 g（生薬 43 水分）を前記実施例 2 と同様の操作で 25 % エタノールを用いて抽出し、メタノール処理して不溶物を除去

したのち、減圧濃縮して褐色粘稠なエキス 140 g をえる。これを水 1 ℓ にとかし、あらかじめメタノールで処理したアンバーライト XAD-2（平均粒径：0.45～0.60 mm）1.6 ℓ を用いて調製したカラム（4.5 × 120 cm）に通導し、ついで水 10 ℓ で洗浄する。この通導液と洗液を合して画分 I をえ、つぎに 20 % メタノール 4 ℓ で溶出して画分 II をえ、さらに 99 % メタノール 4 ℓ で溶出して画分 III をえる。各画分を減圧濃縮してそれぞれ I 98 g、II 4 g および III 26 g の残渣をえる。この画分 III の結晶性粉末 26 g をメタノール 300 ml にとかし、活性アルミナ 400 g で調製したカラム（4.5 × 24 cm）に通導し、メタノール 1 ℓ でカラムを洗浄し、この通導液と洗液を合して画分 A をえる。つぎにメタノール-水（9:1）2 ℓ で溶出して画分 B をえ、最後にメタノール-水（1:1）10 ℓ で溶出して画分 C をえる。この画分をそれぞれ減圧濃縮して、A 0.5 g、B 2.1 g および C 12 g の残渣をえる。この画分 C のものは T.L.C にて前記実施例 1 における

画分 IV とほぼ一致し、これを同様にシリカゲルカラムクロマトグラフィにて精製して目的の配糖体を単離する。

実施例 4

前記の方法でえられた配糖体について甘味度を試験した。

標準甘味液系列として、蔗糖の 2 g/100 ml から 6 g/100 ml までの 5 段階の水溶液を調製し、別に本発明の配糖体の 7.7 mg/100 ml と 20 mg/100 ml の水溶液を調製した。さらに対照として、ステビオシド（小城商店製）の 10 mg/100 ml および 20 mg/100 ml の水溶液を用いた。

これらの甘味成分水溶液について、甘味度が蔗糖系列のどの位置にあるかを 11 名のパネルに判定させ、その平均値から蔗糖等価濃度を推定するとともに、それぞれの蔗糖の甘味度に対する倍数を算定した。それらの結果を第 2 表に示す。

第 2 表

甘味成分水溶液	蔗糖等価濃度	蔗糖に対する甘味倍数
本発明の 7.7 ^{mg} /100 ^{ml}	2.6 5	3 4 4
配 糖 体 20 ^{mg} /100 ^{ml}	5.1 1	2 5 5
10 ^{mg} /100 ^{ml}	2.2 6	2 2 6
ステビオント 20 ^{mg} /100 ^{ml}	4.6 6	2 3 3

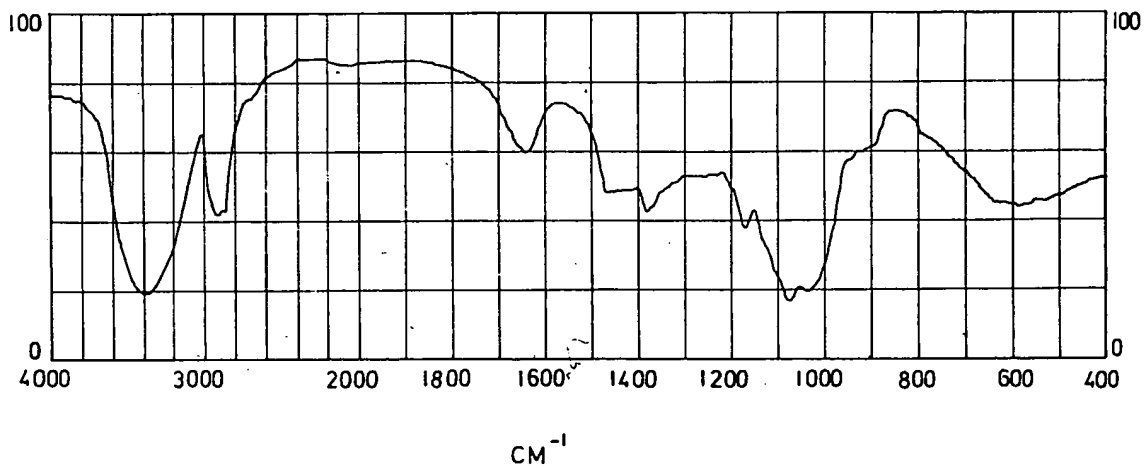
4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明の配糖体の赤外吸収スペクトル
を、第 2 図はその NMR スペクトルを示す。

特許出願人 日 本 商 事 株 式 会 社

代 理 人 弁 理 士 青 山 稔 ほか 1 名

第 1 図



例 2 図

